

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-503100

(P2001-503100A)

(43) 公表日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラコート* (参考)
C 0 9 K 3/18	1 0 4	C 0 9 K 3/18	1 0 4
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34	A
// C 0 9 D 183/00		C 0 9 D 183/00	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-539439
(86) (22) 出願日 平成10年3月11日 (1998.3.11)
(85) 翻訳文提出日 平成11年9月1日 (1999.9.1)
(86) 国際出願番号 P C T / J P 9 8 / 0 1 0 0 1
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 4 0 3 2 3
(87) 国際公開日 平成10年9月17日 (1998.9.17)
(31) 優先権主張番号 9 / 5 6 3 4 2
(32) 優先日 平成9年3月11日 (1997.3.11)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 日本板硝子株式会社
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(72) 発明者 山本 博章
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
日本板硝子株式会社内
(72) 発明者 小林 浩明
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
日本板硝子株式会社内
(72) 発明者 寺西 豊幸
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
日本板硝子株式会社内
(74) 代理人 弁理士 小山 有

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理された基材および基材の表面処理方法

(57) 【要約】

下地膜を介して、基材と撥水膜とが強固に結びつき、しかも、低い臨界傾斜角、優れた耐久性を有し、緻密性が高い基材を得るため、基材表面に、クロロシリル基を分子内に有する物質をアルコール系溶媒に溶解して反応させた下地処理液を乾燥せしめてなる下地膜を形成し、この下地膜の上に撥水層または撥油層等の表面層が形成され、且つ表面粗さ (Ra) が0.5 nm以下とした。

【特許請求の範囲】

1. ガラス、セラミックス、プラスチック或いは金属等の基材表面に、クロロシリル基を分子内に有する物質をアルコール系溶媒に溶解して反応させた下地処理液を乾燥せしめてなる下地膜が形成され、この下地膜の上に撥水層または撥油層等の表面層が形成され、且つ当該表面層の表面粗さ (Ra) が0.5 nm以下であることを特徴とする表面処理された基材。
2. 請求項1に記載の表面処理された基材において、前記クロロシリル基を分子内に有する物質の下地処理液中の濃度は0.00 wt%以上3.0 wt%以下であることを特徴とする表面処理された基材。
3. 請求項1に記載の表面処理された基材において、前記クロロシリル基を分子内に有する物質の下地処理液中の濃度は0.03 wt%以上1.0 wt%以下であることを特徴とする表面処理された基材。
4. 請求項1乃至請求項3に記載の下地処理液において、前記クロロシリル基を分子内に有する物質は、 SiCl_4 、 SiHCl_3 または SiH_2Cl_2 のうちの少なくとも1種であることを特徴とする表面処理された基材。
5. 請求項1乃至請求項4に記載の表面処理された基材において、前記下地膜が形成される基材の表面は研磨洗浄により表面粗さ (Ra) が0.5～3.0 nm程度まで粗されていることを特徴とする表面処理された基材。
6. クロロシリル基を分子内に有する物質をアルコール系溶媒に溶解して反応させた下地処理液をガラス、セラミックス、プラスチック或いは金属等の基材表面に塗布し、この塗布された下地処理液を乾燥せしめた後に焼成することなく撥水または撥油処理等の表面処理を行うようにしたことを特徴とする基材の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

表面処理された基材および基材の表面処理方法

技術分野

本発明はガラス、セラミックス、プラスチック或いは金属等の基材表面に下地膜を介して撥水膜等を形成した表面処理された基材と、基材の表面処理方法に関する。

背景技術

ガラス等の基材表面に撥水性被膜を形成した先行技術として、特公平4-20781号公報、特開平5-86353号公報、特開平5-161844号公報及び特開平2-311332号公報、特許第2,525,536号公報に開示されるものがある。

特公平4-20781号公報には、基材表面にポリフルオロ基を含有しないシラン化合物、または合成樹脂材料の塗膜を形成し、その上にポリフルオロ基を含有するシラン化合物からなる撥水撥油多層膜を形成することが開示されている。

上記特公平4-20781号公報に開示される方法で得られる基材にあつては、下地膜の緻密性が低く、そのため下地膜の厚みを100nm以上にしなければならず、焼成温度も400℃以上にしなければならない。

また、特開平5-86353号公報には、ガラス、金属、セラミックス、プラスチックなどの基材表面に、 SiCl_4 などのクロロシリル基を分子内に含む化合物を用いてシロキサン系薄膜を形成し、その上に化学吸着単分子累積膜（撥水膜）を形成する方法が記載されている。

上記特開平5-86353号公報に開示される方法にあつては、吸着用処理剤が空気中の水と反応して不安定であるので、雰囲気湿度を低く維持する必要がある、環境条件の管理が難しい。また、処理時間に2～3時間を要し、非水系溶媒が高価であるなどの問題がある。

また、特開平5-161844号公報には、基材表面に予めシロキサン系単分子膜またはポリシロキサンの吸着膜を形成しておき、更にクロロシラン系界面活性剤を含む雰囲気中で化学吸着を行うことにより、基材表面に化学吸着単分子膜（

撥水膜)を形成する方法が記載されている。

上記特開平5-161844号公報に開示される方法を実施するには、雰囲気制御のための設備が大がかりとなり、完全な吸着膜形成には時間を要する。

また、特開平2-311332号公報には、表面に金属酸化物、例えば SiO_2 が形成されたガラス基材の表面をシリル化合物、例えばフッ化アルキルシランでシリル化した撥水ガラスが記載されている。

上記特開平2-311332号公報に開示される方法で得られる基材にあっては、金属酸化物をゾルゲル法で成膜する場合、例えば500℃での焼成により金属酸化膜を緻密化する必要があるので、高温焼成を行うための大掛りな設備が必要となり、製作コストが高む。またこの方法を追試したところ、得られる金属酸化膜の表面粗さが比較的粗いため、撥水性ガラス表面に付着した水滴が転がりにくいという結果が得られた。

更に、特許第2,525,536号公報には、特開平2-311332号公報に記載されたのと同様の構成、即ち、フッ素化合物でガラス基体の表面を処理する前に、ガラス基体にシリカ下地膜を適用することが開示され、更に、フッ素化合物にオレフィンテロマーを含有させることにより、撥水膜の耐候性を改善することが開示されている。

上記特許第2,525,536号公報に開示される方法で得られる基材にあっては、耐候性には優れているが、追試したところ、摩擦試験での撥水膜の耐久性が不十分で、またシリカ下地膜の表面粗さが比較的粗いため、撥水性ガラス表面に付着した水滴が転がりにくいという結果が得られた。

発明の開示

本発明は、上述の従来技術が有する問題点を解消すべくなされたものでり、下地膜を介して、基材と撥水膜とが強固に結びつき、しかも、低い臨界

傾斜角、優れた耐久性を有し、緻密性が高い基材を得ることを目的とする。

この目的を達成するため、本発明に係る表面処理された基材は、ガラス、セラミックス、プラスチック或いは金属等の基材表面に、クロロシリル基を分子内に有する物質をアルコール系溶媒に溶解して反応させた下地処理液を乾燥せしめて

なる下地膜が形成され、この下地膜の上に撥水層または撥油層等の表面層が形成され、且つ表面粗さ (Ra) が 0.5 nm 以下とした。

尚、表面層の表面粗さ (Ra) は出来るだけ小さいことが好ましい。但し、例えばフロートガラスの火造り面の表面粗さ (Ra) は 0.2 nm 程度であり、精密研磨されたガラス表面の表面粗さ (Ra) は 0.1 nm 程度であるので、実質的に得られる表面層の表面粗さ (Ra) の下限値は $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$ 程度である。

上記したように、クロロシリル基を分子内に有する物質をアルコール系溶媒に溶解して反応させた下地膜は平滑性が高くなり、この下地膜の上に形成される表面層は下地膜の平滑性を反映して平滑性が高く ($Ra \leq 0.5 \text{ nm}$) になり、優れた撥水性能、つまり高接触角、低臨界傾斜角を得ることが可能になる。

ここで、基材表面に下地膜を形成するにあたり、基材表面を清浄にすることで外観欠点をなくすとともに、基材表面を活性化することで基材表面と下地膜との接着強度を高めることができる。例えば、酸化物であるガラス板の場合でも研磨剤によって表面を $0.5 \text{ nm} \leq Ra \leq 3.0 \text{ nm}$ 程度に研磨することで活性な表面を形成することができる。

尚、基材表面の Ra が 3.0 nm を超えると、下地処理を施しても表面層 (撥水層) の Ra が 0.5 nm 以下になりにくいので、基材表面の Ra は 3.0 nm 以下とするのが好ましい。因みに、基材をガラス板とした場合には、基材表面の Ra が $0.5 \text{ nm} \leq Ra \leq 3.0 \text{ nm}$ の範囲では透明性を維持している。

また、基材の表面に親水性基が少ない場合には、その表面を、予め酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気処理して親水性化したり、あるいは、基材表面を酸素を含む雰囲気中で $200 \sim 300 \text{ nm}$ 付近の波長の紫外線を照

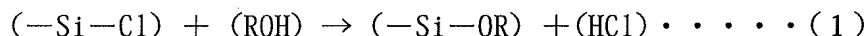
射して、親水性化処理を行った後に、表面処理を行うことが好ましい。

また、クロロシリル基を分子内に有する物質の下地処理液中の濃度としては、 0.01 wt\% 以上 3 wt\% 以下とするのが適当である。

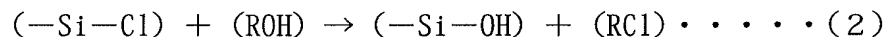
クロロシリル基を分子内に有する物質としては、 SiCl_4 、 SiHCl_3 または SiH_2Cl_2 が挙げられ、これらの中から、単独または複数の物質を選ぶことができる。好ましくは SiCl_4 が Cl 基が多く含まれているので好ましい。クロロシリル基は反応性

が非常に高く、自己縮合または基材表面と縮合反応をすることにより緻密な下地膜を形成する。尚、水素基の一部がメチル基やエチル基に置換された物質を含んでもよい。

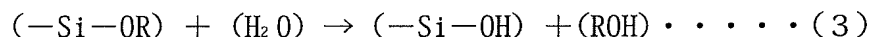
またアルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどが好ましい。クロロシリル基を分子内に有する物質とアルコール系溶媒とは、式(1)に示すように、脱塩化水素によりアルコキシドを形成する。



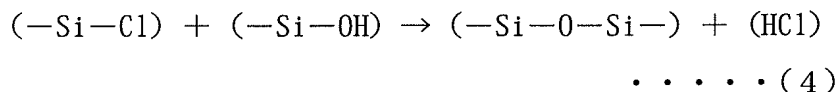
また、クロロシリル基を分子内に有する物質とアルコール系溶媒とは、式(2)に示すようにも反応する。



アルコール溶媒中で、式(1)により生成した酸触媒により $(-Si-OR)$ の一部は更に以下の式(3)のように反応して、 $(-Si-OH)$ を生成する。



そして、式(2)及び式(3)で生成された $(-Si-OH)$ は式(4)のように反応してシロキサン結合を形成する。



上記のシロキサン結合 $(-Si-O-Si-)$ によって、基材と下地膜、また下地膜と撥水膜などの表面膜との間の結合が強固になされと考えられる。即ち、従来のように単純にシロキサン結合を有する化合物を下地処理液とした場合には、下地膜中にシロキサン結合は存在するが、基材と下地膜、また下地膜と撥水膜とをつなぐシロキサン結合はそれほど多くならない。

本発明のように、クロロシリル基を分子内に有する物質とアルコール系溶媒とが調合直後から30分以内に反応した下地処理液にて処理することで、平滑性のよい下地膜が形成され、またクロロシリル基の一部がシロキサン結合になり、このシロキサン結合によって基材と撥水膜との間の仲立が行なわれる。

ここで、クロロシリル基を分子内に有する物質の濃度は、塗布方法にもよるが

0.01wt%～3wt%程度が適当である。これより濃度が低いと、当該物質の添加効果がなく、またこれより濃度が高くても下地処理の効果は、変わらない。例えば、フローコートで塗布する場合には塗布時の外観上からは0.03wt%～1.0wt%程度がさらに好ましい。

また、下地処理液の塗布方法は、特に限定されるものではないが、例えばディップコート、フローコート、スピンコート、バーコート、ロールコート、手塗り法、刷毛塗り法、スプレー塗布などが挙げられる。

また、表面処理としては、例えば、撥水・撥油処理が挙げられる。撥水・撥油処理の液剤としては、特に限定されないが、シラン化合物、シロキサン化合物、シリコン化合物を含有する撥水・撥油剤を用いて処理する方法が好ましい。

シラン化合物の例としては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、などを含有する撥水剤が挙げられる。

これらの撥水剤は必要に応じて、酸、塩基などの触媒を用いて加水分解して用いてもよい。またシラン化合物を加水分解、縮合反応させてシロキサン化合物として用いたものでもよい。

シリコン化合物としては直鎖、または鎖状のポリジメチルシロキサン、またはそのシラノール変成、アルコキシド変成、ハイドロジエン変成、ハロゲン変成などを用いることができる。

撥水・撥油処理の方法としては、下地処理の場合と同様に、特に限定されないが、手塗り法、刷毛塗り法などが挙げられる。

また、本発明の表面処理としては、撥水・撥油処理の他に、親水処理、防

曇処理などが挙げられる。

図面の簡単な説明

なし

発明を実施するための最良の形態

(実施例1)

エタノール(ナカライテスク製)100gにクロロシラン(SiCl_4 、信越シリ

コーン製) 0.01 g を攪拌しながら添加し、下地処理液を得た。この下地処理液を研磨洗浄したガラス基板(300×300 mm)上に、湿度40%、室温下でフローコートにて塗布し、約1分で乾燥し、下地処理被膜を得た。

次いで、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、東芝シリコーン製) 1.3 g をエタノール40.6 g に溶解し、1時間攪拌を行った後、イオン交換水0.808 g および0.1 N 塩酸を1.0 g 添加し、更に1時間攪拌し、撥水処理剤 a を得た。

この後、綿布に3 ml の撥水処理剤 a をつけ、下地処理被膜のついたガラス基板に塗り込んだ後、過剰に付着した撥水処理剤をエタノールを含ませた新しい綿布で拭き取り、撥水処理ガラスを得た。

水の接触角を、接触角計(CA-DT、協和界面科学製)を用いて、水滴2 mg 静的接触角として測定した。

耐候性試験としてアイスーパ-UV テスター(W-13、岩崎電気製)を用いて、紫外線強度 $76 \pm 2 \text{ mW/cm}^2$ とし、ブラックパネル温度 $48 \pm 2^\circ\text{C}$ 、照射20時間、暗黒4時間のサイクルで、1時間毎に30秒間イオン交換水シャワーリングをする条件で400時間紫外線を照射した。

また、摩擦試験として、砂消しゴム(ライオン製 No. 502)を $15 \times 7 \text{ mm}$ の面積に50 g の荷重にて、撥水処理ガラス上を100回往復活動させた。

更に、撥水性能を示す尺度として、臨界傾斜角を測定した。水滴が撥水性

ガラス(接触角 $=100 \sim 110^\circ$)の表面を転がる性能を測定するため、水平に配置した撥水性ガラス板表面に直径5 mm (接触角が $100 \sim 110^\circ$ であれば水滴はほぼ半球形になる)の水滴を置き、徐々に撥水性ガラス板を傾斜させて、表面に置いた水滴が転がり始める時のガラス板の傾斜角(臨界傾斜角)を測定した。臨界傾斜角が小さいほど、動的な撥水性が優れており、例えば走行中の自動車のガラス窓に付着した雨滴が飛散しやすくなって、運転者の視野が妨げられないことになる。

尚、得られた撥水性ガラスの平滑性は、原子間力顕微鏡(SPI 370、セイコー電子(株)製)を用いて、サイクリックコンタクトモードにて、表面形状を

測定し、表面粗さ (Ra) を算出した。

(表1) に示すように、初期接触角は 108° 、初期臨界傾斜角は 13° 、耐候性試験400時間後の接触角は 88° 、摩擦試験結果後の接触角は 84° の耐久性能を示した。

(比較例1)

下地処理液の調合でクロロシランを0.005 g (0.005 wt%) 添加した以外は、実施例1と同様にして撥水处理ガラスを得た。

(表1) に示すように初期接触角は 107° を示したが、初期臨界傾斜角は 18° と大きく、耐候性試験後の接触角は 71° まで低下し、耐久性能が低下していることが示された。

(実施例2乃至実施例4及び比較例2)

下地処理液の調合でクロロシランを0.5、1.0、3.0、5.0 g (濃度は各々0.5、1.0、3.0、5.0 wt%) 添加した以外は、実施例1と同様にして撥水处理ガラスを得た。

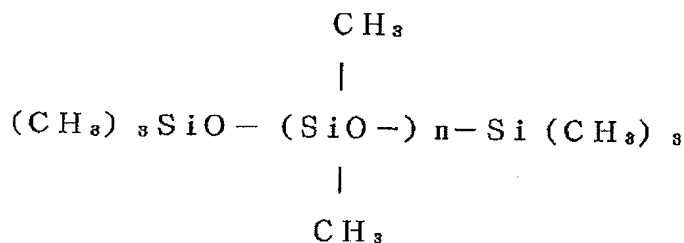
クロロシラン濃度が高くなると、下地膜の厚みが厚くなり、その結果、光の干渉が徐々に強くなり、濃度が5 wt%を超えると、反射色が特に目立つようになった。更にクロロシラン濃度を高め下地膜の厚みが厚くなると、焼成工程も必要になる。

(実施例5)

温度計、攪拌機、冷却器を備えた1リットルガラス反応器に、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、東

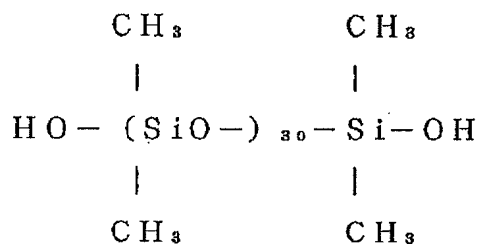
芝シリコン製) 10.0 g に下記化学式 (数1) で示される加水分解性基含有ポリジメチルシロキサン10.0 g を t-ブタノール360 g、及び0.1 N 塩酸1.94 g を仕込み、 80°C で5時間共加水分解反応させ、さらに疎水性溶媒である n-ヘキサン160重量部を加えて、室温で10時間攪拌した。

[数1]



さらに下記化学式（数2）で示されるオルガノポリシロキサン10.0gおよびメタンスルホン酸5.0gを加え、10分間攪拌し撥水処理剤bを得た。

[数2]



撥水処理剤を、実施例1と同様の方法で、 SiCl_4 濃度を0.5wt%として作製した下地処理ガラス基板に塗布し、撥水性ガラスを得た。

この撥水性ガラスでも、表1に示すように初期接触角、耐久性能（耐候性試験、摩擦試験）に優れた結果が得られた。

（比較例3及び比較例4）

下地処理剤としてクロロシランの代わりにテトラクロロスズ、テトラクロロジルコニウムを用いて、下地処理を行った後に、撥水処理剤bを用いて撥水性ガラスを作製した。

初期接触角は 106° を示したが、初期臨界傾斜角は 18° および 19° と大きくなり、耐候性試験後の接触角は 65° 及び 64° に低下した。

（比較例5）

下地処理液の溶媒としてエタノールの代わりにクロロホルムを用いた以外は、実施例1と同様に作製して撥水性ガラスを得た。

初期接触角は 107° を示したが、初期臨界傾斜角は 20° と大きく、耐候性試験後の接触角は 63° に低下し、摩擦試験後の接触角は 67° に低下した。

(比較例6)

この比較例6は先行技術として挙げた特許第2525536号の実施例6の下地Aを追試したものである。

即ち、下地処理液の溶媒としてエタノールの代わりにペルフルオロカーボン溶液（FC-77、3M社製）を用いた以外は、実施例1と同様にして撥水性ガラスを得た。

表面粗さRaは7.0nmと高い値を示し、初期臨界傾斜角も25°と高かった。初期接触角は107°を示したが、摩擦試験後の接触角は65°と低下した。

(比較例7)

この比較例7は先行技術として挙げた特開平2-311322号の実施例3を追試したものである。

即ち、テトラエチルシリケート（コルコート社製）31gをエタノール380gに溶解・攪拌し、水6.5g、1N塩酸1.6gを添加・攪拌し、20℃にて24時間攪拌して、下地処理液を調製した。

この下地処理液を実施例1と同様にフローコートにて塗布し、約1分間で乾燥した。この下地処理後、500℃、1時間熱処理することによりシリコン酸化物層を形成した。この後、実施例1と同様に撥水处理剤aにて撥水处理ガラスを得た。

表面粗さRaは0.6nmと高い値を示し、初期臨界傾斜角も22°と高かった。初期接触角は107°を示したが、摩擦試験後の接触角は67°と低下した。

(比較例8)

下地膜の熱処理を行わずに作製した以外は比較例7と同様にして撥水处理ガラスを得た。

表面粗さRaは0.7nmと高い値を示し、初期臨界傾斜角も23°と高かった。初期接触角は108°を示したが、摩擦試験後の接触角は45°まで低下した。

以上の実施例及び比較例の結果を以下の（表1）にまとめた。

[表1]

【表1】

	下地処理原料 /濃度(wt%)	撥水 処理剤	外観	表面粗さ Ra(nm)	初期接触角 (°)	初期臨界 傾斜角(°)	耐候性試験 (400時間後) の接触角(°)	摩擦試験 (100回後) の接触角(°)
実施例1	SiCl ₄ /0.01	撥水剤a	OK	0.4	108	13	82	84
比較例1	SiCl ₄ /0.005	撥水剤a	OK	0.9	107	18	71	65
実施例2	SiCl ₄ /0.5	撥水剤a	OK	0.2	107	12	86	82
実施例3	SiCl ₄ /1.0	撥水剤a	OK	0.3	108	12	87	87
実施例4	SiCl ₄ /3.0	撥水剤a	OK	0.2	109	13	86	87
比較例2	SiCl ₄ /5.0	撥水剤a	反射色目立つ	0.3	107	12	87	84
実施例5	SiCl ₄ /0.5	撥水剤b	OK	0.2	108	12	88	86
比較例3	SnCl ₄ /1.0	撥水剤b	OK	0.7	106	18	65	80
比較例4	ZrCl ₄ /1.0	撥水剤b	OK	0.6	106	19	64	83
比較例5	SiCl ₄ /1.0 *1	撥水剤a	OK	0.8	107	20	63	67
比較例6	SiCl ₄ /1.0 *2	撥水剤a	OK	7.0	107	25	60	65
比較例7	TEOS/0.4	撥水剤a	OK	0.7	107	22	54	67
比較例8	TEOS/0.4	撥水剤a	OK	0.7	108	23	50	45

*1溶媒:クロロホルム

*2溶媒:ペルフルオロカーボン

RaはJIS B 0601-1982に準拠して測定した。

産業上の利用可能性

本発明に係る表面処理された基材は、撥水性を発揮する自動車用のウインドシールド等として利用される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/JP 98/01001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C03C17/42 C09K3/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C03C C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 545 201 A (PPG INDUSTRIES INC) 9 June 1993 cited in the application see page 4, line 14 see page 5, line 3 - line 4 see page 6, line 23 - line 26 see page 6, line 55 - line 57 see page 7, line 37 see page 8, line 14 - line 16 see page 8, line 48 - line 50 see page 9, line 23 - line 26 see page 9, line 47 - line 48 see page 10, line 15 - line 20 see page 10, line 49 - line 50 see page 11, line 21 see examples 1,2,5,6,8-12 & JP 02 525 536 B --- -/-	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"G" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 June 1998		08/07/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5918 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Somann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/JP 98/01001

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 484 746 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 13 May 1992 cited in the application see page 3, line 51 - page 4, line 12 see page 4, line 36 - line 37 see page 6, line 49 see page 8, line 36 see page 12, line 13 see page 12, line 47 see page 13, line 19 see page 13, line 54 see examples & JP 05 086 353 A	1-6
Y	WO 96 06895 A (XAAR LTD ; GRIFFIN MARY CATHERINE AMBROSE (GB); HOWARTH LESLIE GEOR) 7 March 1996 see examples 1,9-11	1-6
A	US 5 550 184 A (HALLING ROBERT A) 27 August 1996 see column 1, line 6 - line 15 see column 2, line 29 - column 3, line 6 see column 3, line 59 - column 4, line 42 see column 5, line 19 - column 6, line 6 see column 6, line 24 - line 55 see example 4	1-6
A	US 5 552 476 A (HALLING ROBERT A) 3 September 1996 see column 1, line 12 - line 20 see column 3, line 47 - column 4, line 8 see column 5, line 5 - line 7 see column 1, line 66 - column 2, line 16	1-6
A	US 5 459 198 A (SHARP KENNETH G) 17 October 1995 see column 1, line 9 - line 11 see column 2, line 32 - line 47 see column 7, line 9 - line 41	1-6
A	EP 0 547 550 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 23 June 1993 cited in the application see page 6, line 42 - line 53 see examples & JP 05 161 844 A	1-6

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/JP 98/01001

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9218 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 85-090552 XP002069396 & JP 04 020 781 B (ASAHI GLASS CO LTD) cited in the application see abstract -----	1-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 100 (C-0813), 11 March 1991 & JP 02 311332 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 26 December 1990, cited in the application see abstract see line 1 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/JP 98/01001

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0545201 A	09-06-1993	US 5328768 A	12-07-1994
		CA 2082094 A, C	30-05-1993
		JP 2525536 B	21-08-1996
		JP 5238781 A	17-09-1993
EP 0484746 A	13-05-1992	JP 2052440 C	10-05-1996
		JP 4252235 A	08-09-1992
		JP 7091402 B	04-10-1995
		JP 2501248 B	29-05-1996
		JP 4239635 A	27-08-1992
		JP 2093588 C	18-09-1996
		JP 4240171 A	27-08-1992
		JP 8009510 B	31-01-1996
		JP 4256710 A	11-09-1992
		JP 7098026 B	25-10-1995
		CA 2054094 A	26-04-1992
		DE 69122212 D	24-10-1996
		DE 69122212 T	30-01-1997
		KR 9504153 B	27-04-1995
		US 5380585 A	10-01-1995
		US 5466486 A	14-11-1995
		JP 5086353 A	06-04-1993
		DE 69120788 D	14-08-1996
		DE 69120788 T	07-11-1996
		EP 0493747 A	08-07-1992
		JP 5070761 A	23-03-1993
		KR 9615626 B	18-11-1996
		US 5407709 A	18-04-1995
		US 5284707 A	08-02-1994
WO 9606895 A	07-03-1996	CA 2198720 A	07-03-1996
		EP 0778869 A	18-06-1997
US 5550184 A	27-08-1996	AU 1937695 A	18-09-1995
		EP 0748323 A	18-12-1996
		JP 9509939 T	07-10-1997
		WO 9523804 A	08-09-1995
		US 5552476 A	03-09-1996
US 5552476 A	03-09-1996	US 5550184 A	27-08-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 98/01001

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5552476 A		AU 1937695 A	18-09-1995
		EP 0748323 A	18-12-1996
		JP 9509939 T	07-10-1997
		WO 9523804 A	08-09-1995
US 5459198 A	17-10-1995	AU 2967995 A	04-03-1996
		CA 2192551 A	15-02-1996
		EP 0772644 A	14-05-1997
		JP 10503795 T	07-04-1998
		WO 9604331 A	15-02-1996
EP 0547550 A	23-06-1993	JP 2603017 B	23-04-1997
		JP 5161844 A	29-06-1993
		JP 5168913 A	02-07-1993
		DE 69224888 D	30-04-1998
		KR 9701519 B	11-02-1997
		US 5372851 A	13-12-1994

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU

(72)発明者 砂田 貴

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 神谷 和孝

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内